

MENU

SEARCH

INDEX

DETAIL

BACK

NEXT

2/3



JAPANESE PATENT OFFICE

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: 07157313

(43)Date of publication of application: 20.06.1995

(51)Int.Cl.

C01G 49/00
C04B 35/40

(21)Application number: 05310557

(71)Applicant:

MURATA MFG CO LTD

(22)Date of filing: 10.12.1993

(72)Inventor:

MARUSAWA HIROSHI
TOMONO KUNISABURO

(54) PRODUCTION OF CALCIUM-VANADIUM BASED FERRIMAGNETIC GARNET

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the leaching of Ca and V in a production process and obtain a product free from unevenness in compsn. with a high reproducibility by previously converting at least CaCO_3 and V_2O_5 among starting materials into a slightly water-soluble compd. by dry mixing and burning.

CONSTITUTION: When magnetic garnet represented by the general formula $(\text{Y}_a\text{Ca}_{3-a}(\text{Fe}_5-b-c-\text{dInbVcAl}_d)\text{O}_{12})$ (where $0.1 \leq a \leq 2.9$, $0.0 \leq b \leq 0.5$, $0.1 \leq c \leq 1.5$ and $0.0 \leq d \leq 0.8$) is produced, powders of Y_2O_3 , CaCO_3 , Fe_2O_3 , In_2O_3 , V_2O_5 and Al_2O_3 as starting materials for the garnet are dry-mixed and burnt at $\geq 950^\circ \text{C}$ to form a slightly water-soluble garnet phase and then wet mixing, burning and firing are carried out.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.07.1998
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998 Japanese Patent Office

[MENU](#)[SEARCH](#)[INDEX](#)[DETAIL](#)[BACK](#)[NEXT](#)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-157313

(43)公開日 平成7年(1995)6月20日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 G 49/00		D		
C 0 4 B 35/40			C 0 4 B 35/ 40	

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平5-310557

(22)出願日 平成5年(1993)12月10日

(71)出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72)発明者 丸 澤 博

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所内

(72)発明者 伴 野 国三郎

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所内

(54)【発明の名称】 カルシウム-バナジウム系フェリ磁性ガーネットの製造方法

(57)【要約】

【目的】 カルシウム-バナジウム系フェリ磁性ガーネット、例えば、一般式 $(Y_a Ca_{3-a}) [Fe_{5-b-c-d} In_b V_c Al_d] O_{12}$ (但し、 $0.1 \leq a \leq 2.9$, $0.0 \leq b \leq 0.5$, $0.1 \leq c \leq 1.5$, $0.0 \leq d \leq 0.8$) で表される磁性ガーネットの製造に関して、CaやVが製造過程で溶出して組成ずれを起こすことのない製造方法を提供する。

【構成】 原料粉末の混合物を成型して焼成するカルシウム-バナジウム系フェリ磁性ガーネットの製造において、あらかじめカルシウム-バナジウム系フェリ磁性ガーネットの原料のうちの少なくともCaCO₃ およびV₂O₅ を乾式で混合し仮焼して、水に難溶性の化合物を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 原料粉末の混合物を成形して焼成するカルシウム-バナジウム系フェリ磁性ガーネットの製造において、あらかじめカルシウム-バナジウム系フェリ磁性ガーネットの原料のうちの少なくとも CaCO_3 および V_2O_5 を乾式で混合し仮焼して、水に難溶性の化合物を得ることを特徴とするカルシウム-バナジウム系フェリ磁性ガーネットの製造方法。

【請求項2】 原料粉末の混合物を成形して焼成する、一般式 $(\text{Y}_a\text{Ca}_{3-a})[\text{Fe}_{5-b-c-d}\text{In}_b\text{V}_c\text{Al}_d]\text{O}_{12}$ (但し、 $0.1 \leq a \leq 2.9$, $0.0 \leq b \leq 0.5$, $0.1 \leq c \leq 1.5$, $0.0 \leq d \leq 0.8$) で表されるカルシウム-バナジウム系フェリ磁性ガーネットの製造において、カルシウム-バナジウム系フェリ磁性ガーネットの原料である Y_2O_3 , CaCO_3 , Fe_2O_3 , In_2O_3 , V_2O_5 および Al_2O_3 の粉末を乾式で混合し 950°C 以上で仮焼して、水に難溶性のガーネット相を生成させた後、湿式で混合して仮焼した後、焼成することを特徴とするカルシウム-バナジウム系フェリ磁性ガーネットの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高周波回路素子に用いられるカルシウム-バナジウム系フェリ磁性ガーネットの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 高周波回路素子、特にマイクロ波回路素子に用いられる磁性体には、任意の飽和磁化 ($4\pi\text{Ms}$) に設定することができ、強磁性共鳴半価幅 (ΔH) が小さく、磁氣的損失・誘電損失が低いことが要求される。さらに、高周波回路素子の温度特性の面から、 $4\pi\text{Ms}$ の温度係数 (β) が極めて小さいことが望まれる。

【0003】 現在、高周波帯、特にマイクロ波帯や準マイクロ波帯で使用する磁性体材料としては、イットリウム-鉄系ガーネット、カルシウム-バナジウム系ガーネット、マンガン-マグネシウムスピネル系フェライト等が知られている。

【0004】 このうち、イットリウム-鉄系ガーネットは、従来のスピネル系フェライトと比較して低損失材料であり、 Al 置換により適切な $4\pi\text{Ms}$ に設定でき、 Gd 置換により $4\pi\text{Ms}$ の温度係数 (β) を小さくできるため、高周波回路素子の磁性体材料として最もよく用いられていた。

【0005】 これに対して、カルシウム-バナジウム系ガーネットは、イットリウム-鉄系ガーネットと比較してより低損失の材料であり、 Al 置換により適切な $4\pi\text{Ms}$ に設定でき、さらに Gd 置換等により $4\pi\text{Ms}$ の温度係数 β を小さくできるため、高周波回路素子用の磁性体材料としてはイットリウム-鉄系ガーネットに比べ優れている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、以下に詳述するように、その製造過程において磁性体材料の組成にずれが生じるため、あまり用いられていなかった。まず、このカルシウム-バナジウム系磁性ガーネットは、一般に、次のようにして製造されていた。即ち、原料である Y_2O_3 , CaCO_3 , Fe_2O_3 , In_2O_3 , V_2O_5 および Al_2O_3 の粉末を湿式で混合する。次に、脱水乾燥して仮焼した後粉碎し、その後圧縮成形した後、 $1300 \sim 1500^\circ\text{C}$ の温度で焼成していた。

【0007】 このカルシウム-バナジウム系ガーネットの原料の中で、 V_2O_5 は水に対して約 $0.007\text{g}/\text{リットル}$ 溶解し、その溶液は酸性を示す。さらに、 CaCO_3 はその酸性水溶液の作用により容易に CO_2 を遊離し、生成した CaO は H_2O と反応し、水に対する溶解度が約 $0.126\text{g}/\text{リットル}$ の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を生成する。したがって、従来のカルシウム-バナジウム系ガーネットの製造方法では、原料粉末の湿式混合時に Ca と V が溶出して組成ずれが起こり、調合組成に比べて Ca と V の量が少ない組成のカルシウム-バナジウム系磁性ガーネットとなる。この溶出して減少する Ca と V の量は、湿式混合時の水温等の変化により異なるために正確に予測できず、再現性よくカルシウム-バナジウム系磁性ガーネットを得るのが非常に困難であるという問題点を有していた。

【0008】 そこで、本発明の目的は、原料粉末の混合物を成形して焼成して得るカルシウム-バナジウム系フェリ磁性ガーネット、例えば、一般式 $(\text{Y}_a\text{Ca}_{3-a})[\text{Fe}_{5-b-c-d}\text{In}_b\text{V}_c\text{Al}_d]\text{O}_{12}$ (但し、 $0.1 \leq a \leq 2.9$, $0.0 \leq b \leq 0.5$, $0.1 \leq c \leq 1.5$, $0.0 \leq d \leq 0.8$) で表される磁性ガーネットの製造に関して、 Ca や V が製造過程で溶出して組成ずれを起こすことのない製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、本発明のカルシウム-バナジウム系フェリ磁性ガーネットの製造方法は、原料粉末の混合物を成形して焼成するカルシウム-バナジウム系フェリ磁性ガーネットの製造において、あらかじめカルシウム-バナジウム系フェリ磁性ガーネットの原料のうちの少なくとも CaCO_3 および V_2O_5 を乾式で混合し仮焼して、水に難溶性の化合物を得ることを特徴とする。

【0010】 また、原料粉末の混合物を成形して焼成する、一般式 $(\text{Y}_a\text{Ca}_{3-a})[\text{Fe}_{5-b-c-d}\text{In}_b\text{V}_c\text{Al}_d]\text{O}_{12}$ (但し、 $0.1 \leq a \leq 2.9$, $0.0 \leq b \leq 0.5$, $0.1 \leq c \leq 1.5$, $0.0 \leq d \leq 0.8$) で表されるカルシウム-バナジウム系フェリ磁性ガーネットの製造において、カルシウム-バナジウム系フェリ磁性ガーネットの原料である Y_2O_3 , CaCO_3 , Fe_2O_3 , In_2O_3 , V_2O_5 および Al_2O_3 の粉

末を乾式で混合し950℃以上で仮焼して、水に難溶性のガーネット相を生成させた後、湿式で混合して仮焼した後、焼成することを特徴とする。

【0011】

【作用】本発明の製造方法によれば、あらかじめ少なくともCaCO₃ およびV₂O₅を乾式で混合した後、仮焼して水に難溶性の化合物、例えばガーネット相とするため、湿式で混合する過程でCaCO₃ あるいはV₂O₅ が水に溶解して組成ずれを生じることはない。

【0012】

【実施例】

(実施例) 以下、本発明のカルシウム-バナジウム系フェリ磁性ガーネットの製造方法の実施例を説明する。まず、表1に示す組成のカルシウム-バナジウム系フェリ磁性ガーネットになるように、原料であるY₂O₃、CaCO₃、Fe₂O₃、In₂O₃、V₂O₅ およびAl₂O₃ の粉末を乾式で混合して5種類の混合粉末を得た。なお、乾式で混合するに際し、各原料間の混合度合いを向上させるために、各原料共、平均粒径が約1.2 μm以下の原料を用いた。また、乾式混合機には、容器固定型混合機(高速流動型)を用いて混合度合いを向上させた。さらに、この乾式混合機の内壁と原料との滑り性を向上させるために、調合前に各原料を十分に乾燥させるとともに、滑り材である有機粉末を原料に対して1~2wt%程度添加した。

【0013】次に、乾式混合した5種類の粉末それぞれをガーネット相が生成する950℃以上で仮焼し、CaとVを水に難溶性の化合物状態とした。なお、仮焼温度が750℃を超え950℃未満では、CaCO₃ がCaOに熱分解して水溶性のCa(OH)₂ を生成するため適当ではない。

【0014】その後、得られたガーネット粉末それぞれを湿式で混合粉碎した後、脱水乾燥し、950℃で再度仮焼した。これは、乾式混合のみでは得られたガーネット粉末中の原料の混合・分散が不十分なため、仮焼粉末を湿式で混合粉碎して均一に分散させた後、再度仮焼を行なったものである。なお、湿式混合においては、硬質な玉石とボットを用い粉碎時間を調整して、所望の粉碎粒径となるようにするとともに、均一分散を図った。

【0015】再度仮焼して得られた5種類のガーネット粉末700gそれぞれに対して、ポリ酢酸ビニルアルコール系のバインダー約70gと、純水1500mlを添

加してバインダーを分散させた。その後、これを脱水処理した後、約130℃で約一昼夜乾燥して#40メッシュの篩に通し、粒度の揃った極めて細かいガーネット粉末を得た。このガーネット粉末を約1.5ton/cm²の圧力で板状にプレス成形し、1300~1500℃で焼成してカルシウム-バナジウム系フェリ磁性ガーネット焼成体を得た。以上の操作を繰り返して、各組成毎に15ロットのカルシウム-バナジウム系フェリ磁性ガーネット焼成体を得た。

10 【0016】次に、これらの磁性ガーネット焼成体の飽和磁化(4πMs)と磁気的損失の程度を示す強磁性共鳴吸収半値幅(ΔH)を測定した。表1にその結果を示す。なお、同表における括弧内の数値は、15ロット間でのばらつきを示す標準偏差σ_{n-1}である。

20 【0017】(従来例)比較用の従来例として、以下の通りカルシウム-バナジウム系フェリ磁性ガーネット焼成体を得た。即ち、実施例と同一のY₂O₃、CaCO₃、Fe₂O₃、In₂O₃、V₂O₅ およびAl₂O₃ の粉末を、実施例と同一の組成で湿式で混合粉碎した後、脱水乾燥し、950℃で仮焼して5種類のガーネット粉末を得た。なお、湿式混合においては、実施例と同様に硬質な玉石とボットを用い粉碎時間を調整して、所望の粉碎粒径となるようにするとともに、均一分散を図った。

30 【0018】次に、仮焼して得られた5種類のガーネット粉末700gそれぞれに対して、ポリ酢酸ビニルアルコール系のバインダー約70gと、純水1500mlを添加してバインダーを分散させた。その後、これを脱水処理した後、約130℃で約一昼夜乾燥して#40メッシュの篩に通し、粒度の揃った極めて細かいガーネット粉末を得た。このガーネット粉末を約1.5ton/cm²の圧力で板状にプレス成形し、1300~1500℃で焼成して、カルシウム-バナジウム系フェリ磁性ガーネット焼成体を得た。以上の操作を繰り返して、各組成毎に15ロットのカルシウム-バナジウム系フェリ磁性ガーネット焼成体を得た。

40 【0019】次に、これらの磁性ガーネット焼成体の4πMsとΔHを測定した。表1にその結果を示す。なお、同表における括弧内の数値は、実施例と同様に15ロット間でのばらつきを示す標準偏差σ_{n-1}である。

【0020】

【表1】

組成 番号	組 成 式	本発明品		従来品	
		4 π M s (G)	Δ H (O e)	4 π M s (G)	Δ H (O e)
1	$\{Y_{2.20}Ca_{0.80}\}[Fe_{4.92}V_{0.42}Al_{0.06}]O_{12}$	960 (4)	66.5 (2.4)	959 (15)	71.2 (15.4)
2	$\{Y_{2.20}Ca_{0.80}\}[Fe_{4.47}In_{0.05}V_{0.42}Al_{0.06}]O_{12}$	990 (9)	42.3 (1.3)	985 (30)	48.3 (11.2)
3	$\{Y_{2.20}Ca_{0.80}\}[Fe_{4.42}In_{0.10}V_{0.42}Al_{0.06}]O_{12}$	1040 (4)	30.1 (0.5)	1050 (16)	32.1 (18.5)
4	$\{Y_{2.20}Ca_{0.80}\}[Fe_{4.32}In_{0.20}V_{0.42}Al_{0.06}]O_{12}$	1090 (6)	19.2 (0.9)	1101 (21)	22.2 (19.9)
5	$\{Y_{2.20}Ca_{0.80}\}[Fe_{4.12}In_{0.40}V_{0.42}Al_{0.06}]O_{12}$	1180 (5)	11.6 (1.6)	1190 (19)	13.5 (21.6)

【0021】表1に示すように、本発明の製造方法で得られたカルシウム-バナジウム系フェリ磁性ガーネットの4 π M sおよび Δ H特性のロット間ばらつき（標準偏差）は、従来法のそれと比較して、4 π M sで1/3～1/4、 Δ Hで1/6～1/37と、極めて小さくなっている。従って、本発明によるカルシウム-バナジウム系フェリ磁性ガーネット製造方法によれば、従来のYIGと比較して極めて低い磁氣的損失を有するカルシウム-バナジウム系フェリ磁性ガーネットを再現性よく安定して製造することができることがわかる。

【0022】なお、上記実施例においては、カルシウム-バナジウム系フェリ磁性ガーネット用原料の全てを一括して乾式混合・仮焼して水に難溶性のガーネット相を生成させているが、本発明はこれのみに限定されるものでなく、カルシウム-バナジウム系フェリ磁性ガーネット用原料の中で、少なくとも水に溶解するCaCO₃およびV₂O₅のみを乾式混合・仮焼して水に難溶性の化合物を生成させる方法でも、同様の効果が得られることは言うまでもない。

【0023】また、カルシウム-バナジウム系フェリ磁性ガーネットの組成としては、上記実施例に限定されることなく、特公昭56-31288で開示の一般式（Y

aCa_{3-a}）[Fe_{5-b-c-d}In_bV_cAl_d]O₁₂（但し、0.1 ≤ a ≤ 2.9, 0.0 ≤ b ≤ 0.5, 0.1 ≤ c ≤ 1.5, 0.0 ≤ d ≤ 0.8）で表される磁性ガーネット全般について同様の効果が得られた。

【0024】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明のカルシウム-バナジウム系フェリ磁性ガーネットの製造方法によれば、カルシウム-バナジウム系フェリ磁性ガーネットのY, In, Al置換系である（Y_aCa_{3-a}）[Fe_{5-b-c-d}In_bV_cAl_d]O₁₂ 0.1 ≤ a ≤ 2.9, 0.0 ≤ b ≤ 0.5, 0.1 ≤ c ≤ 1.5, 0.0 ≤ d ≤ 0.8で表される組成に関して、少なくともCaCO₃およびV₂O₅を乾式で混合した後、仮焼して水に難溶性の化合物とすることにより、製造過程でCaCO₃あるいはV₂O₅が水に溶解して組成ずれを生じることはない。

【0025】したがって、従来のイットリウム-鉄系ガーネットより低い磁氣的損失を有し、適切な飽和磁化（4 π M s）と適切な温度係数（ β ）を示すカルシウム-バナジウム系フェリ磁性ガーネットを再現性よく安定して製造することができる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.